

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 37 17 831 A1**

51 Int. Cl. 4:
C 04 B 35/58
C 04 B 35/52
B 05 B 17/06

21 Aktenzeichen: P 37 17 831.8
22 Anmeldetag: 27. 5. 87
43 Offenlegungstag: 8. 12. 88

DE 37 17 831 A1

71 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Bässler, Edmund, 6093 Flörsheim, DE; Menges,
Frank, 6230 Frankfurt, DE; Kirchhöfer, Hermann, 8751
Niedernberg, DE

54 Verfahren zum Herstellen eines Sinterkörpers

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers, der im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht, wobei man ein Granulat oder ein Pulver, bestehend im wesentlichen aus Silizium und/oder Siliziumnitrid, das noch Oxide und/oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Kalzium, den Seltenen Erden und/oder Yttrium enthält, zu einem grünen Formkörper verformt und bei Temperaturen von ca. 1700°C bis zur Bildung eines dichten Formkörpers sintert. Bei dem Verfahren wird eine Suspension, bestehend aus einer wäßrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Aluminium, Magnesium, Kalzium, Seltenen Erden und/oder Yttrium und fein verteiltem festem Silizium und/oder Siliziumnitrid mit einer Base behandelt. Die resultierende feste Phase, enthaltend den zugegebenen Feststoff und das ausgefällte Hydroxid von Aluminium, Magnesium, Kalzium, Seltenen Erden und/oder Yttrium, wird isoliert, getrocknet und dann der Hydroxid-Anteil mindestens teilweise durch Erhitzen in das freie Oxid bzw. Mischoxid, umgewandelt, wobei das Granulat oder Pulver entsteht.

DE 37 17 831 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentsprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers, der im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht, wobei man ein Granulat oder ein Pulver, bestehend im wesentlichen aus Silizium und/oder Siliziumnitrid, das noch Oxide und/oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Kalzium, den Seltenen Erden und/oder Yttrium enthält, zu einem grünen Formkörper verformt und bei Temperaturen von ca. 1700°C bis zur Bildung eines dichten Formkörpers sintert, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension bestehend aus einer wäßrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Aluminium, Magnesium, Kalzium, Seltenen Erden und/oder Yttrium und fein verteiltem festem Silizium und/oder Siliziumnitrid mit einer Base behandelt, man die resultierende feste Phase, enthaltend den zugegebenen Feststoff und das ausgefällte Hydroxid von Aluminium, Magnesium, Kalzium, Seltenen Erden und/oder Yttrium, isoliert, trocknet und dann den Hydroxid-Anteil mindestens teilweise durch Erhitzen in das freie Oxid bzw. Mischoxid, umwandelt, wobei das Granulat oder Pulver entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sintern in einer Stickstoff-Atmosphäre stattfindet, die mindestens 95 Vol.-% Stickstoff enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stickstoff-Atmosphäre frei ist von Sauerstoff.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Granulat im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht und man im Vakuum sintert.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu einem grünen Formkörper verformte Granulat kein Preßhilfsmittel enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Granulat 0 bis 15 Gew.-% Siliziumcarbid enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem Granulat, in dem das Gewichtsverhältnis von Verbindungen des Aluminiums und Yttriums (gerechnet als Oxide) zu Feststoffgehalten 0,05 bis 0,2 beträgt, ein Siliziumnitrid-Sinterkörper hergestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus einem Granulat, in dem das Gewichtsverhältnis von Verbindung des Aluminiums und Yttriums (gerechnet als Oxide) zu Feststoffanteilen 0,21 — 0,5 beträgt, ein Sialon-Sinterkörper erzeugt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Fällung verwendete Base Ammoniak ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Tröpfchen der verwendeten Suspension mit Ammoniak behandelt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Tröpfchen der Suspension mit Ammoniak in der Gasphase behandelt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Suspension, die Silizium und/oder Siliziumnitrid enthält und zusätzlich Siliziumcarbid enthalten kann, in einer Inertgasatmosphäre durch eine feine Austrittsöffnung austreten läßt, man die Suspension mit Hilfe von Ultra-

schall fein verteilt und radialsymmetrisch um die Austrittsöffnung der Suspension einen Inertgas-Laminar-Flow erzeugt, der parallel zur Austrittsrichtung der Suspension ausgerichtet ist, man die erhaltenen Tröpfchen solange mit dem Ammoniak enthaltenen Gas in Kontakt bringt, bis das Hydroxid des Sinterhilfs-Elements mindestens teilweise ausgefällt ist und man die entstehenden kleinen Gelkugeln, die Silizium und/oder Siliziumnitrid, das Hydroxid des Sinterhilfs-Elements sowie Wasser enthalten, auffängt, man die verfestigten Gelkugeln trocknet, in denen das Hydroxid des Sinterhilfs-Elements auf Silizium und/oder Siliziumnitrid niedergeschlagen ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension mittels Ultraschallzerstäuber fein verteilt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension durch Einbringen in eine stehende Ultraschallwelle fein verteilt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gelkugeln ohne Zwischenschaltung einer Flüssigphase auffängt.

16. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den grünen Formkörper, der Silizium enthält, und der noch Siliziumnitrid und/oder Siliziumcarbid enthalten kann, in einer Atmosphäre sintert, die 0,5 bis 5 Vol.-% Wasserstoff und/oder Ammoniak enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat, aus dem der grüne Formkörper aufgebaut wird, elementares Silizium enthält und man in der Sinterstufe den Formkörper in einer Stickstoffatmosphäre schrittweise so langsam hochheizt, daß es nicht zu einem Ausschmelzen des Siliziums kommt.

18. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch den Ultraschallzerstäuber erzeugten Tröpfchen unter Schwerkraftwirkung nach unten fallen läßt und dann in Kontakt bringt mit dem Ammoniak enthaltenden Gas.

19. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Suspension organische, wasserlösliche Verbindungen enthält.

20. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelkugeln mit entsalztem Wasser gewaschen werden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers aus Siliziumnitrid unter Verwendung von oxidischen Sinterhilfsmitteln, ausgehend von einem Granulat oder Pulver, das im wesentlichen aus Silizium und/oder Siliziumnitrid besteht.

Die Herstellung von keramischen Sinterkörpern aus Siliziumnitrid wird üblicherweise durch Mischen von pulverförmigen Silizium oder Siliziumnitrid mit pulverförmigen Sinterhilfsmitteln (z. B. Yttriumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid) durchgeführt. Dazu werden meist Gemische der einzusetzenden Pulver in einen Mahl- oder Mischbehälter gefüllt, mit organischen Hilfsstoffen (z. B. Stearinsäure oder höheren Alkoholen) versetzt und einem intensiven Misch- oder Mahlmisch-Prozeß unterworfen. Dieser Vorgang kann bis zu 50 Stunden dauern. Die flüssige Phase wird durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknen oder Eindampfen im Rotationsverdampfer entfernt. Vielfach ist es nach dem

Trocknen erforderlich, das Mahlgut zu granulieren und zu klassieren. Anschließend kann das angefallene Pulver bzw. Granulat verformt und anschließend in an sich bekannter Weise gesintert werden. Die Herstellung von Siliziumnitrid-Sinterkörpern und Sialon-Sinterkörpern ist u. a. in "Progress in Nitrogen Ceramics", 1983, Martinus Nijhoff Publishers, Boston, beschrieben.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Mischung zweier oder mehrerer Pulver eine gleichmäßige Belegung des Stampfpulvers (Silizium, Siliziumnitrid) mit den Sinterhilfsmitteln nicht zu erzielen ist, sondern immer nur eine punktuelle Berührung, d. h. eine ungleichmäßige Verteilung zwischen den Pulverteilen stattfindet.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe sich bei der Herstellung von Sinterkörpern die Mischung der Ausgangspulver abkürzen und andererseits möglichst homogen durchführen läßt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung eines Sinterkörpers, der im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht, gefunden, wobei man ein Granulat oder ein Pulver, bestehend im wesentlichen aus Silizium und/oder Siliziumnitrid, das noch Oxide und/oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Kalzium, den seltenen Erden und/oder Yttrium enthält, zu einem grünen Formkörper verformt und bei Temperaturen von ca. 1700°C bis zur Bildung eines dichten Formkörpers sintert. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension bestehend aus einer wäßrigen Lösung mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Aluminium, Magnesium, Kalzium, Seltenen Erden und/oder Yttrium und fein verteiltem festen Silizium und/oder Siliziumnitrid mit einer Base behandelt, man die resultierende feste Phase, enthaltend den zugegebenen Feststoff und das ausgefallte Hydroxid von Aluminium, Magnesium, Kalzium, Seltenen Erden und/oder Yttrium, isoliert, trocknet und dann den Hydroxid-Anteil mindestens teilweise durch Erhitzen in das freie Oxid bzw. Mischoxid, umwandelt, wobei das Granulat oder Pulver entsteht.

Ein Liter Suspension kann bis zu 500 ml Feststoffe (Silizium, Siliziumnitrid, teilweise Siliziumcarbid) enthalten. Bevorzugt sind maximal 400 ml, insbesondere maximal 300 ml Feststoffanteil. Die Art des Feststoffs ist in diesem Zusammenhang nicht wesentlich. Als wasserlösliche Salze, die später in Sinterhilfsmittel überführt werden, sind Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Halogenide einsetzbar. Bevorzugt sind Salze, deren Anionen leicht zerstört werden, wie z. B. Acetate, Formiate, Nitrite, und insbesondere Nitrate.

Die Konzentration der eingesetzten Lösungen wird im wesentlichen durch die Löslichkeit des verwendeten Metallsalzes in Wasser begrenzt; verwendbar sind z. B. Konzentrationen von 0,01 bis 1 mol/l.

Das Verhältnis der Salze zum Feststoffanteil hängt von der beabsichtigten Zusammensetzung des Sinterkörpers ab. Im allgemeinen versucht man mit möglichst wenig der wasserlöslichen Salze auszukommen, die sich von den Sinterhilfselementen (Al, Mg, Ca, Y und die Seltenen Erden) ableiten.

Bei der Herstellung üblicher Siliziumnitrid-Sinterkörper beträgt der auf Oxid umgerechnete Anteil Salz des Sinterhilfselements (z. B. Al) in Granulat oder Pulver etwa 4,7 bis 16,7 Gew.-%. Bei der Herstellung von Sialon-Sinterkörpern ist im Granulat oder Pulver ein hoher Aluminiumsalz-Anteil erforderlich. Er beträgt etwa 17 bis 33% umgerechnet auf Oxid. Geringe Teile des Aluminiums können durch Magnesium, Kalzium oder die Seltenen Erden ersetzt sein. In Sialon-Sinterkörpern können beträchtliche Teile des Aluminiums auch durch

Yttrium ersetzt sein.

Die Base, die zum Ausfällen der Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Kalzium, in Seltenen Erden und/oder Yttrium dient, ist nicht kritisch. Verwendbar ist beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Besser, weil keinen Rückstand beim Sintern verursachend, sind quaternäre Ammoniumhydroxide, wie z. B. eine wäßrige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid. Ebenso einsetzbar sind wäßrige Lösungen von Basen, wie z. B. Trimethylamin. Besonders bevorzugt ist Ammoniak.

Beim Sintern zum dichten Formkörper soll eine Inertgas-Atmosphäre verwendet werden. Geeignet ist z. B. Helium oder Stickstoff. Die Gegenwart von Stickstoff ist notwendig, wenn das Ausgangsprodukt noch Silizium enthält, das beim Sintern in Siliziumnitrid überführt werden soll. Bevorzugt ist die Verwendung einer Stickstoffatmosphäre, die mindestens 95 Vol.-% Stickstoff enthält und frei ist von Sauerstoff. Falls der zu sinternde Körper jedoch im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht, kann man auch im Vakuum sintern.

Ob ein Granulat oder Pulver anfällt, hängt ab von der Menge und Art der zugesetzten Salze und der Korngröße der Festanteile. Anfallende Granulate können zu Pulvern zermahlen werden. Ohnehin ist hier die Grenze zwischen Granulat/Pulver schwer zu ziehen.

Das Granulat kann unter Zusatz von Stoffen, die das Gleitverhalten begünstigen, wie z. B. Wachs, und unter Zusatz von Bindemitteln, wie z. B. Klebern auf Basis Polyvinylacetat, verformt werden. Je komplizierter der Formkörper aufgebaut ist, um so wichtiger ist der Zusatz eines Bindemittels. Bei einfachen Körpern ist das Arbeiten in Abwesenheit solcher Preßhilfsmittel möglich. Dies ist auch vorteilhaft, da dann der gesinterte Formkörper dichter ist und weniger Poren enthält.

Das zum Sintern eingesetzte Granulat kann bis zu 15 Gew.-% Siliziumcarbid-Pulver enthalten. Auf diese Weise können die mechanischen Eigenschaften des Sinterkörpers verbessert werden. Wenn das Gewichtsverhältnis von Verbindungen des Aluminiums und Yttriums (gerechnet als Oxide) zu Feststoff 2,1 : 10 bis 5 : 10 beträgt, so läßt sich beim nachfolgenden Sintern ein Sialon-Formkörper erhalten.

Wenn das Gewichtsverhältnis von Verbindungen des Aluminiums und Yttriums (gerechnet als Oxide) zu Feststoff 5 : 100 bis 20 : 100 beträgt, so resultiert ein Sinterkörper, der im wesentlichen aus Siliziumnitrid besteht. Das Siliziumcarbid kann dem erzeugten Granulat zugesetzt werden. Besser ist es, wenn das SiC bereits bei der Hydroxidfällung zugegen ist, da dann die Verteilung gleichmäßiger ist.

Das Pulver oder Granulat, das den Feststoff und das ausgefallte Hydroxid eines Sinterhilfs-Elements enthält, kann in an sich bekannter Weise durch Schlickergießen, Extrudieren, Spritzgießen oder Verpressen zu einem grünen Formkörper verformt werden.

Es hat sich gezeigt, daß es besonders günstig ist, die Ausfällung der Hydroxide der Elemente, von denen sich die wasserlöslichen Salze ableiten, durchzuführen, wenn die verwendete Suspension in Tröpfchenform vorliegt und Ammoniak als Base benutzt wird. Besonders bevorzugt ist eine Umsetzung der Suspension in Tröpfchenform mit Ammoniak in der Gasphase.

Ein besonders günstiges Verfahren zur Umsetzung der Suspension mit Ammoniak in der Gasphase besteht darin, daß man die wäßrige Suspension, die Silizium und/oder Siliziumnitrid enthält, in einer Inertgasatmosphäre durch eine feine Austrittsöffnung austreten läßt,

BEST AVAILABLE COPY

man die Suspension mit Hilfe von Ultraschall fein verteilt und radialsymmetrisch um die Austrittsöffnung der Suspension einen Inertgas-Laminar-Flow erzeugt, der parallel zur Austrittsrichtung der Suspension ausgerichtet ist, man die erhaltenen Tröpfchen solange mit dem Ammoniak enthaltenen Gas in Kontakt bringt, bis das Hydroxid von Aluminium bzw. Yttrium mindestens teilweise ausgefällt ist und man die entstehenden kleinen Gelkugeln, die Silizium und/oder Siliziumnitrid, das Hydroxid von Aluminium bzw. Yttrium sowie Wasser enthalten, auffängt, man die verfestigten Gelkugeln trocknet, in denen das Hydroxid von Aluminium bzw. Yttrium auf Silizium und/oder Siliziumnitrid niederschlagen ist.

Es ist günstig, wenn die zu versprühende Suspension sich in einem Vorratsgefäß befindet und in Bewegung gehalten wird, damit es nicht zu einem Absetzen kommt. Die Suspension kann einmal mittels Ultraschallzerstäuber fein verteilt werden; sie kann aber auch durch Einbringen in eine stehende Ultraschallwelle einverteilt werden. Beide Varianten sind dargestellt in der älteren Deutschen Anmeldung P 36 32 396.9 für Mischungen, die frei waren von Silizium bzw. Siliziumnitrid.

Es hat sich gezeigt, daß das dort beschriebene Verfahren auch in Anwesenheit von feinteiligen Feststoffen durchgeführt werden kann.

Die in der Gasphase verfestigten Gelkugeln könnten in einer Flüssigphase aufgefangen werden. Bevorzugt ist es, die Gelkugeln ohne Zwischenschaltung einer Flüssigphase in einem Behälter aufzufangen.

Aufgrund der hohen Frequenz (mindestens 19 kHz) und Schallintensität (ca. 10 W/cm²) des verwendeten Ultraschalls erreichen die Schwingungsbewegungen der Flüssigkeitstropfen so große Geschwindigkeiten (ca. 30 cm/sek) und so große Beschleunigungswerte (ca. das 100 000fache der Erdbeschleunigung), daß die einzelnen Tropfen zerreißen und Partikel mit nur wenigen µm Durchmesser bilden. Gleichzeitig wird jedoch ein sehr enges Kornspektrum eingehalten.

Ein Vorteil in der Anwendung von Ultraschall liegt in der weitgehenden Unabhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften (z. B. der Viskosität) der Metallsalzlösung. Diese Eigenschaften üben nur noch geringen Einfluß auf die Größe der zerteilten Tropfen aus, so daß beispielsweise die Konzentration in weiten Bereichen variiert werden kann.

Die Teilchengröße nimmt mit steigender Frequenz ab. Es ist überraschend, daß trotz der kleinen Teilchengröße, die mit einem Ultraschallzerstäuber erreicht wurde, Durchsatzmengen von mindestens einem Liter pro Stunde und Zerstäubereinheit erzielt werden konnten.

Zur Erhöhung der BET-Oberfläche und zur Steuerung der Härte der Agglomerate (dies entspricht der Härte der Kügelchen) nach dem Calcinieren können der Lösung verschiedene Zusätze beigemischt werden. Diese Zusätze sollen sich bei einem etwaigen späteren Calcinieren unter oxidativen Bedingungen (Sauerstoff enthaltende Atmosphäre) vorzugsweise im Temperaturbereich oberhalb 100°C und maximal 300°C vollständig zersetzen und verflüchtigen. Als Zusätze sind organische, wasserlösliche polymere Verbindungen (z. B. Polyvinylalkohol, Polyacrylamid) möglich.

Als Obergrenze für die Konzentrationen dieser Zusätze erwiesen sich im Falle von PVA 30 g/l und im Falle von Polyacrylamid 10 g/l. Besonders große BET-Oberflächen erreicht man bei einem Zusatz von 0,1 bis 1 g/l PVA, bzw. 0,1 bis 1 g/l Polyacrylamid.

Die Ausfällung der Metallhydroxide an der in Tröpfchen verteilten Suspension wird im folgenden anhand der Fig. 1 und 2 näher erläutert.

Fig. 1 zeigt eine Vorrichtung, bei der die Metallsalze enthaltende Suspension mittels eines Ultraschallzerstäubers in feine Tröpfchen zerteilt wird.

Die Suspension wird in das Vorratsgefäß (1) der Zerstäubungsanordnung gefüllt und über Zuleitung (2) durch eine Dosiereinrichtung (3) in den Zerstäuber (4) eingebracht. Die Frequenz des verwendeten Ultraschallzerstäubers bestimmt die Tröpfchengröße. Sie sollte mindestens 19 kHz betragen. Als Richtwert kann gelten, daß eine Frequenz von 20–40 kHz Teilchen mit Durchmessern um 100 µm, eine Frequenz von 1 MHz Teilchen mit Durchmessern von etwa 10–50 µm erzeugt. Die Frequenz wird über den Frequenzgenerator (5) geregelt. Da die Tröpfchen neben den Metallionen und Feststoffen sowohl Wasser als auch "eliminierbare" Anionen enthalten, sind die Pulverteilchen nach dem Überführen ins Oxid zum Teil um bis zu einem Faktor 3 kleiner.

Die Suspension wird an der Schwingeröffnung vernebelt. Um ein einwandfreies Vernebeln der Lösung sicherzustellen und um die Rückbildung von größeren Tropfen an dem Ultraschallschwinger bzw. an der Austrittsöffnung für die Suspension zu vermeiden, wird der Bereich der Schwingeröffnung mit einem Inertgas gespült, welches nicht mit den versprühten Metallsalzen enthaltenden Suspensionen reagiert, z. B. Luft, Stickstoff oder Argon. Das Inertgas wird zweckmäßigerweise durch die Zuleitung (6) in einen Behälter eingeleitet, der aus zwei konzentrisch angeordneten Rohren (19) und (22) gebildet wird, die auf einer Seite mit einer planaren Abdeckung (24) verbunden sind. Auf der anderen Seite ragt das innere Rohr (19) aus dem äußeren Rohr (22) heraus. Auf dieser Seite sind die beiden Rohrenden mit einer ringförmigen, zum Rohrmittelpunkt hin konisch zulaufenden Abdeckung (25) versehen, wobei deren innere, kreisförmige Öffnung größer ist als der in sie hineinragende Zerstäuber (4), so daß ein ringförmiger Spalt (23) entsteht. In Fig. 3 ist eine axiale Projektion des Behälters gezeigt, mit Blickrichtung von unten auf den Behälter. Das Inertgas füllt den von den beiden Rohren (19) und (22) gebildeten äußeren Raum (21) und dringt über Einlaßöffnungen (18) in den inneren Raum (20). Die Inertgaswolke dringt aus dem ringförmig um den Zerstäuber angeordneten Spalt (23) aus dem inneren Rohr (19) heraus.

Der Inertgaswolke wird in der Vernebelungszone (7) ein Inertgas-Laminar-Flow (10) senkrecht zur Vernebelungsebene überlagert, der den Vernebelungsvorgang wesentlich verbessert. Dabei tritt das Inertgas aus mehreren rotationssymmetrisch um den Ultraschallzerstäuber (4) angeordneten Öffnungen (8) in der Abdeckung (25). Der Laminar-Flow sorgt dafür, daß die Zerstäubungswolke sich nur geringfügig senkrecht zur Strömungsrichtung ausdehnt, außerdem schirmt er den Zerstäuber nach außen ab und treibt gleichzeitig die Tröpfchen in Richtung Reaktionszone (9), die Ammoniakgas enthält. Einige Zentimeter (ca. 5 cm) unterhalb des Ultraschallschwingers wird durch die Zuleitungen (11) radialsymmetrisch Ammoniakgas in das Reaktionsgefäß (14) eingeblasen. Die Durchmischung des Nebels aus Suspensionströpfchen und Inertgas mit Ammoniakgas führt dazu, daß die Tröpfchen rasch mit dem Ammoniak reagieren. Diese Reaktion bewirkt wegen der frei werdenden Reaktionswärme einen Wasserentzug in den Tröpfchen und so eine Umwandlung in den Gelzustand.

innen kurzer Zeit (5 bis 10 Sekunden) und über eine Fallstrecke von nur wenigen Zentimetern. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch die Temperatur in der Reaktionszone beeinflusst. Da die Reaktion mit dem Ammoniak eine exotherme Reaktion ist, wird bis zum Erreichen einer Gleichgewichtstemperatur (ca. 50°C) ein Temperaturanstieg registriert. Durch Kühlen oder Aufheizen der Wände des Reaktionsgefäßes (14) bzw. der zu versprühenden Suspension kann die Temperatur in der Reaktionszone (9) beeinflusst werden. Die Geltröpfchen fallen aufgrund ihres Gewichts in ein Auffanggefäß (12) unterhalb des Schwingers. Unterstützt wird dieses Herunterfallen der Tröpfchen durch die Gasströmung, wenn diese von der Abnebelungszone in Richtung des darunter befindlichen Auffanggefäßes verläuft. Das Gas verläßt das Reaktionsgefäß (14) durch Öffnung (13). Bei Raumtemperatur reicht eine Fallstrecke von 200 mm (Schwingeröffnung – Auffanggefäß) aus, um verfestigte Kugeln zu erzielen.

Eine andere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist in Fig. 2 dargestellt. Hier wird zur Zerstäubung eine mittels Ultraschall erzeugte stehende Welle (17) benutzt. Die Suspension wird aus dem Vorratsgefäß (1) durch die Leitung (2) über eine Dosierrichtung (3) in die stehende Welle eingebracht. Analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise wird auch im Falle der Flüssigkeitszerstäubung mittels stehender Welle der Bereich der Austrittsöffnung für die Suspension mit einem Inertgas gespült. In gleicher Weise geschieht die Überlagerung der Inertgaswolke mit einem Laminar-Flow. Die stehende Welle wird erzeugt, indem man die Ausbreitungsrichtung des Ultraschalls senkrecht zur Fließrichtung des Flüssigkeitsstrahls wählt und die Ultraschallwelle an einer Wand (15) reflektiert. Da zur Erzeugung einer stehenden Welle diese in einem Knotenpunkt reflektiert werden muß (Phasensprung um $\lambda/2$), ist die Reflexionswand beweglich angeordnet, um sie auf die Schallquelle zu- oder fortbewegen zu können (mittels Justierschraube (16)). In der Praxis erkennt man die Ausbildung einer solchen stehenden Welle daran, daß der Flüssigkeitsstrahl beim Durchqueren der Schallwelle optimal vernebelt. Die besten Ergebnisse erzielt man, wenn der Flüssigkeitsstrahl so justiert wird, daß er im Bereich eines Schwingungsbauches zerrissen wird, da hier die Schallenergie am größten ist.

Die nachfolgende Aufarbeitung der Gelkugeln bestimmt die Agglomerat- und Pulvereigenschaften. Der erste Schritt der Aufarbeitung der Gelkugeln ist zweckmäßigerweise das Auswaschen der Ammoniumsalze aus den Gelkugeln mit entmineralisiertem oder destilliertem Wasser. Handelt es sich bei diesen Ammoniumsalzen um leicht flüchtige oder leicht zersetzbare Salze, so kann das Auswaschen entfallen.

Daran schließt sich das Trocknen der Kugeln an, das z. B. bei einer Temperatur von 70–90°C und einer Haltezeit von 5–20 Stunden erfolgen kann. Besonders geeignet für diese Aufarbeitungsschritte ist der Rotationsverdampfer. Erstens kann der Waschvorgang schneller durchgeführt werden und zweitens kann die Trocknungsdauer auf $\frac{1}{2}$ –2 Stunden verkürzt werden. Dabei erhält man ein gleichmäßiges nahezu kugelförmiges und gut rieselförmiges Granulat. An diesen Verarbeitungsschritt schließt sich ggfs. ein Calcinierungsschritt an, bei dem nicht eliminierte anionische bzw. organische Bestandteile ausgetrieben werden und die Hydroxide in die Oxide umgewandelt werden. Das Calcinieren erfolgt im allgemeinen unter reduktiven Bedingungen oder unter Vakuum. Zur Entfernung organi-

scher Bestandteile kann man auch bei Temperaturen unterhalb von 300°C unter oxidativen Bedingungen in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre arbeiten. Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr der Bildung von SiO₂-Schichten. Enthielten die getrockneten Gelkugeln organische Zusätze, so bestimmt die Calcinierungstemperatur die BET-Oberfläche der Endprodukte, da die organischen Bestandteile sich während des Calcinierens verflüchtigen und freie Poren hinterlassen. Je höher die Temperatur ist, desto mehr neigen die Teilchen jedoch dazu, weiter zusammenzusintern, so daß das Porenvolumen und damit die Oberfläche abnimmt. Während bei Calcinierungstemperaturen bis zu 400°C BET-Oberflächen von bis zu 300 m²/g erzielt werden können, liegen die BET-Oberflächenwerte bei Calcinierungstemperaturen von maximal 800°C bei 10–20 m²/g.

Überraschenderweise läßt sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die kristallographische Hochtemperatur-Modifikation von Al₂O₃ herstellen, die sonst nur unter hohem energetischen Aufwand darstellbar ist. γ -Al₂O₃ (im Gemisch mit Si oder Si₃N₄) erhält man bei Calcinierungstemperaturen von mindestens 200°C. Eine Höchsttemperatur von 750°C, bevorzugt 500°C, sollte auch bei Abwesenheit von Sauerstoff nicht überschritten werden. Insbesondere liegt die Obergrenze der Calcinierungstemperatur bei 400°C, noch besser bei 300°C.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

Die folgenden Beispiele wurden in einer Apparatur gemäß Fig. 1 durchgeführt. Der eingesetzte Schwingkopf hatte eine Länge von 23 mm und einen Durchmesser von 15 mm Hersteller: Firma Lechler, D-7012 Fellbach, Modell 100.060.3 K). Das Reaktionsgefäß (14) hatte einen Durchmesser von 300 mm und eine Höhe von 350 mm. Das Auffanggefäß hatte einen Durchmesser von 200 mm. 1 l einer wäßrigen 0,5-molaren Aluminiumnitrat-Lösung wurde mit 900 g Siliziumpulver vermischt. Um eine Entmischung durch Sedimentation zu verhindern, wird die Suspension dauernd gerührt.

Diese Suspension wird nun in die beschriebene Zerstäubungsanordnung gepumpt und mittels Ultraschall in einer Ammoniakgas-Atmosphäre zerstäubt. Durch die Reaktion mit dem Ammoniakgas erfolgt eine Umsetzung der gelösten Salzanteile zu Hydroxiden unter Bildung von Gelkugeln. Die zugesetzten und gleichmäßig verteilten Feststoffanteile werden in den Gelkugeln mit eingeschlossen. Es entsteht ein zweiphasiges Produkt aus Gel und Feststoff.

Als Inertgas wurde Stickstoff eingesetzt, der mit einer Durchsatzrate von 1 bis 2 l/Stunde durch die Apparatur strömte. Der Ammoniakgasdurchsatz betrug 2 bis 5 l/Stunde.

Die aufgefangenen Gelkugeln wurden (mit entmineralisiertem Wasser) gewaschen und anschließend in einem Rotationsverdampfer getrocknet. Die erhaltenen Agglomerate werden durch kalisostatisches Verpressen in Scheiben von Durchmesser 20 mm und einer Dicke von 5 mm verpreßt. Die Scheibe wurde im Stickstoffstrom während 3 h auf 1450°C hochgeheizt und 45 h bei dieser Temperatur gehalten und dann abgekühlt. Dabei kommt es nicht zu einem Schmelzen von Silizium. Der erzeugte Körper besteht aus Siliziumnitrid (RBSN) mit einer Dichte von 82 bis 85% der Theorie.

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY

3717831

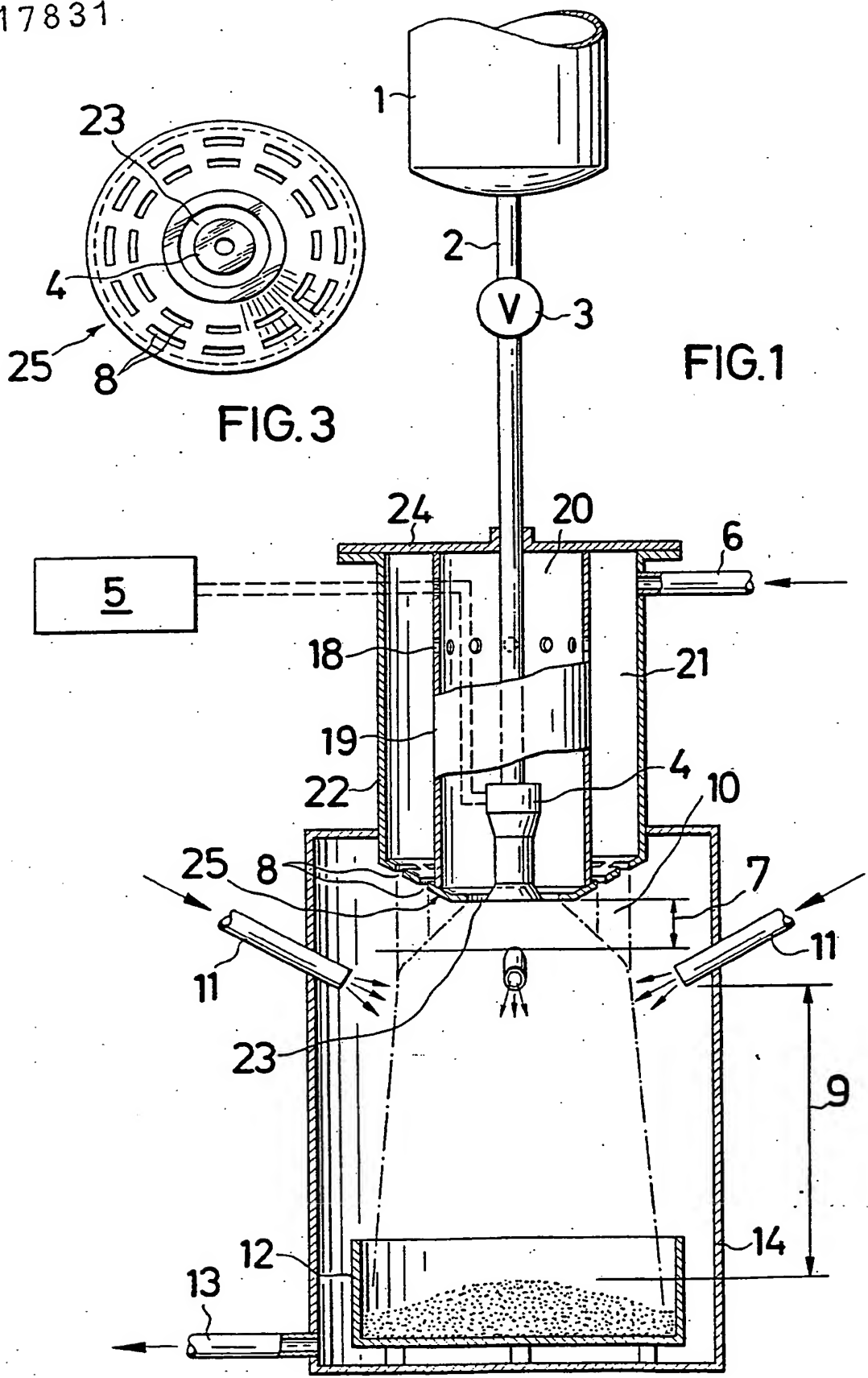
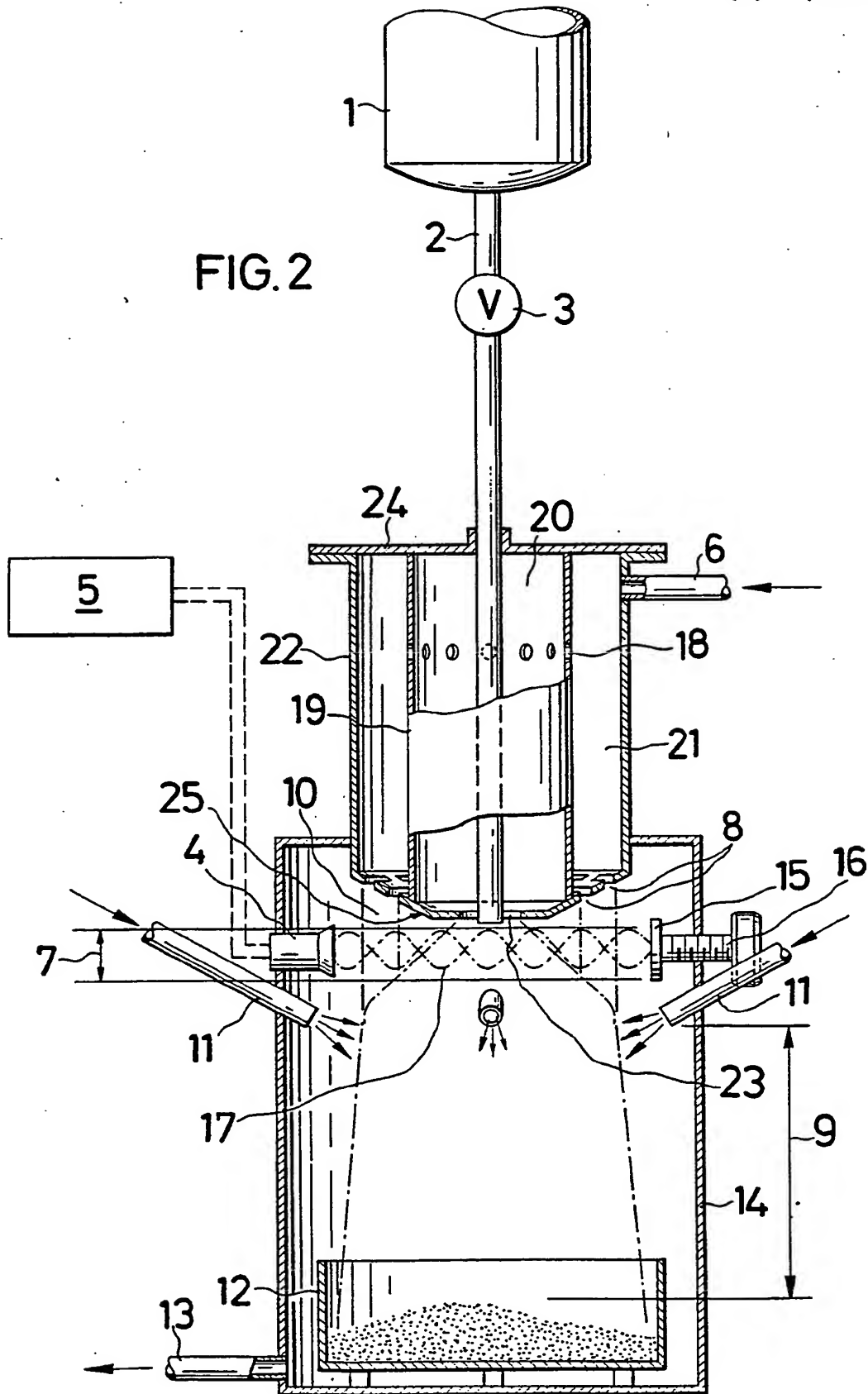


FIG.3

FIG.1

3717831

FIG. 2



BEST AVAILABLE COPY